

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

#6

(11)Publication number : 07-070448

(43)Date of publication of application : 14.03.1995

(51)Int.Cl. C08L101/00  
 C08K 5/01  
 C08K 5/05  
 C08K 5/09  
 C08K 5/205  
 C08K 5/3492  
 C08K 5/521  
 C08L 25/14  
 C08L 61/06  
 C08L 61/06

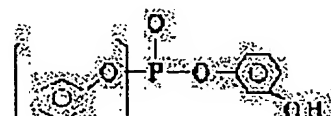
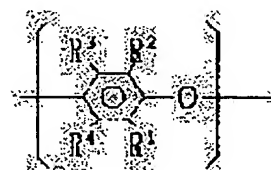
(21)Application number : 05-221911 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND  
 CO LTD

(22)Date of filing : 07.09.1993 (72)Inventor : NISHIHARA  
 HAJIME

## (54) FLAME RETARDANT AND HEAT RESISTANT RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN DRIP RESISTANCE AND FLUIDITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the composition containing a thermoplastic resin, a specific organophosphorus compound and a novolak resin, remarkably slight in drip of live charcoal to make a fire in combustion, excellent in flame retardance, impact



resistance, heat resistance and fluidity and useful for parts of household appliance.

CONSTITUTION: This composition contains (A) a thermoplastic resin, e.g. a polymer having a unit bond of formula I [R1 to R4 are H or (substituted) hydrocarbons}, concretely, poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether), (B) an organophosphorus compound having a hydroxyl group-containing aromatic phosphoric acid ester, e.g. an ester of formula II, etc. and (C) a novolak resin. Furthermore, the composition contains preferably (D) a triazine skeleton- containing compound and (E) a fluidity improver selected from (i) a copolymer resin consisting of an aromatic vinyl unit and an acrylic acid ester unit, (ii) an aliphatic hydrocarbon, (iii) a higher fatty acid, (iv) a higher fatty acid ester, (v) a higher fatty acid amide, (vi) a higher aliphatic alcohol and (vii) a metal soap.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.11.1997

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of  
application other than the  
examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for  
application]

[Patent number] 3192292

[Date of registration] 25.05.2001

[Number of appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-70448

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	LSY			
C 0 8 K 5/01	KAK			
5/05	KAN			
5/09	KAR			
5/205	KBA	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-221911

(22) 出願日 平成5年(1993)9月7日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 西原 一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 耐ドリップ性と流動性の優れた難燃耐熱性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 燃焼時の溶融滴下を防止し、かつ難燃性、耐衝撃性、耐熱性及び流動性の優れた熱可塑性樹脂組成物の提供。

【構成】 (A) 熱可塑性樹脂、(B) ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルを有する有機リン化合物、

(C) ノボラック樹脂を含有する耐ドリップ性と流動性の優れた難燃耐熱性樹脂組成物、及び上記樹脂組成物

と、(D) トリアジン骨格含有化合物、及び／又は

(E) ①芳香族ビニル単位とアクリル酸エステル単位からなる共重合樹脂、②脂肪酸炭化水素、③高級脂肪酸、④高級脂肪酸エステル、⑤高級脂肪酸アミド、⑥高級脂肪酸アルコール、⑦金属石鹸から選ばれる一種以上の流動性向上剤を含有する耐ドリップ性と流動性の優れた難燃耐熱性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱可塑性樹脂、(B) ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルを有する有機リン化合物、(C) ノボラック樹脂を含有する耐ドリップ性と流動性の優れた難燃耐熱性樹脂組成物。

【請求項2】 請求項1記載の樹脂組成物と、(D) トリアジン骨格含有化合物、及び/又は(E) ①芳香族ビニル単位とアクリル酸エステル単位からなる共重合樹脂、②脂肪族炭化水素、③高級脂肪酸、④高級脂肪酸エステル、⑤高級脂肪酸アミド、⑥高級脂肪族アルコール、⑦金属石鹼から選ばれる一種以上の流動性向上剤を含有する耐ドリップ性と流動性の優れた難燃耐熱性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、燃焼時の火種の滴下のない、即ち耐ドリップ性の優れた難燃性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、耐ドリップ性、難燃性、流動性、耐熱性及び耐衝撃性の優れた難燃性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂は、ガラス等の無機物に比較して成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されているが、熱可塑性樹脂の易燃性のためにその用途が制限されている。

【0003】熱可塑性樹脂の難燃化の方法としては、ハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤を熱可塑性樹脂に添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、近年火災に対する安全性の要求がとみにクローズアップされ、家電製品、OA機器等に対する米国UL（アンダーライターズ・ラボラトリー）垂直法燃焼試験の規制が年とともに厳しくなってきたことや、軽量化、経済性向上のため、製品、部品の肉厚が薄くなってきたことで、燃焼時に火種が滴下し、このため他の製品や部品を損傷するといったことが起こるようになり、この火種の落下を防止する技術、いわゆるドリップ防止技術の開発が強く望まれてきている。ドリップ防止技術としては難燃剤を増量する方法が知られているが、元来高価な難燃剤を大量に使用することは経済的でないだけでなく有毒ガスの発生や機械的性質の低下を助長するために好ましくない。

【0004】ドリップ防止の従来技術として、Journal of Fire Retardant Chemistry, Vol. 7 (May 1980), p69には、ポリスチレンとノボラック樹脂と赤リンとからなる樹脂組成物が開示されている。該公報の樹脂組成物は、ノボラック樹脂が20重量%以上含有しているために衝撃強度と耐熱性が劣るだけでなく、赤リンが約10重量%含有しているために成形体が赤色となり、外観上

の問題が残されている。

【0005】また、米国特許4632946には、ABS樹脂等の熱可塑性樹脂、フェノール/アルデヒド樹脂、含窒素有機化合物、及び有機リン化合物からなる非ハロゲン難燃樹脂組成物が開示されている。しかしながら、該公報の樹脂組成物は、難燃性は優れているものの、ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルを含有していないために流動性、耐熱性、及び衝撃強度が劣り、工業的使用が狭められる。そして、該公報には、フェノール/アルデヒド樹脂の一種であるノボラック樹脂とヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルとの相互作用により、耐ドリップ性の向上だけでなく、流動性と耐熱性を同時に向上させる効果が開示されていないし、暗示もされていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち従来の難燃剤や難燃助剤を削減しても、燃焼時の溶融滴下を防止し、難燃性、耐衝撃性、耐熱性及び流動性の優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、熱可塑性樹脂組成物の燃焼時のドリップ防止技術を鋭意検討した結果、(A) 熱可塑性樹脂に対して、(B) ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルを有する有機リン化合物と、(C) ノボラック樹脂とを組み合わせ、そして必要に応じて、(D) トリアジン骨格含有化合物、及び/又は(E) 流動性向上剤を配合することにより、驚くべきことに衝撃強度を保持しつつ、耐ドリップ性、難燃性、流動性、及び耐熱性を飛躍的に向上させることが可能になることを見出し、本発明に到達した。

【0008】即ち、本発明は、(A) 熱可塑性樹脂、

(B) ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルを有する有機リン化合物、(C) ノボラック樹脂を含有する耐ドリップ性と流動性の優れた難燃耐熱性樹脂組成物、及び上記樹脂組成物と、(D) トリアジン骨格含有化合物、及び/又は(E) ①芳香族ビニル単位とアクリル酸エステル単位からなる共重合樹脂、②脂肪族炭化水素、③高級脂肪酸、④高級脂肪酸エステル、⑤高級脂肪酸アミド、⑥高級脂肪族アルコール、⑦金属石鹼から選ばれる一種以上の流動性向上剤を含有する耐ドリップ性と流動性の優れた難燃耐熱性樹脂組成物を提供するものである。

【0009】以下、本発明を詳しく説明する。

【0010】本発明の樹脂組成物は、(A) 熱可塑性樹脂と(B) ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルを有する有機リン化合物と(C) ノボラック樹脂とからなり、また必要に応じて(D) トリアジン骨格含有化合物、及び/又は(E) 流動性向上剤を含有する。

【0011】上記（A）成分は成形用樹脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担い、（B）成分は（A）成分に対して難燃性を付与し、（C）成分は（A）成分に対して、難燃時の熔融滴下を防止し、（D）成分は（B）成分の難燃助剤として作用し、そして、（E）成分は、（A）成分に対して流動性を付与するための成分である。

【0012】ここで、（C）成分のノボラック樹脂は、燃焼時に活性なメチレン基水素の脱離により、架橋反応が進行する。その結果、熱分解の抑制、チャー形成の促進及び架橋物による燃焼時の増粘効果により、熱可塑性樹脂の燃焼時の熔融滴下を防止する。

【0013】次に、（B）ヒドロキシシル基含有芳香族リン酸エステルを有する有機リン化合物と（C）ノボラック樹脂との相互作用が重要である。

【0014】一般にノボラック樹脂は、スチレン系樹脂やポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂及び芳香族リン酸エステルとは相溶性が乏しいために、特に芳香族リン酸エステル等の有機リン化合物をやや相分離させる。その結果として、樹脂組成物の耐熱性を向上させるが、流動性を低下させる。ここで、芳香族リン酸エステルがヒドロキシシル基を有している場合には、ノボラック樹脂のヒドロキシシル基との水素結合による相互作用のために相分離が抑制され、適度な相溶性を有することにより、耐熱性、流動性、及び衝撃強度が向上することを見出した。

【0015】そして、難燃助剤として、（D）トリアジン骨格含有化合物を用いた場合には、上記リン酸エステルがヒドロキシシル基を含有することにより、トリアジン骨格含有化合物のアミノ基との間に水素結合等の相互作用が発現する。その結果、トリアジン骨格含有化合物の相溶性、分散性が向上し、衝撃強度が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】本発明の上記（A）成分の熱可塑性樹脂としては、（B）～（E）成分と相溶もしくは均一分散し得るものであれば特に制限はない。例えば、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリフェニレンエーテル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。ここで特に熱可塑性樹脂としてポリスチレン系、ポリフェニレン系、ポリカーボネート系の熱可塑性樹脂が好ましい。上記ポリスチレン系樹脂は、ゴム変性スチレン系樹脂またはゴム非変性スチレン系樹脂である。

【0017】本発明の熱可塑性樹脂として最も好ましい組合せは、ゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルとのポリマーブレンド体であり、ゴム変性スチレン系樹脂が50重量%以上含有した熱可塑性樹脂である。

【0018】本発明において上記（A）成分として使用するゴム変性スチレン系樹脂は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。

【0019】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）、AAS樹脂（アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体）、AES樹脂（アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体）等が挙げられる。

【0020】ここで前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が $-30^{\circ}\text{C}$ 以下であることが必要であり、 $-30^{\circ}\text{C}$ を越えると耐衝撃性が低下する。

【0021】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ（スチレン-ブタジエン）、ポリ（アクリロニトリル-ブタジエン）等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体（EPDM）等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0022】上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族ビニル単量体は、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2, 4, 5-トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0023】また、ゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じ、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要のある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。

【0024】そして、ブレンド時の熔融粘度を低下させる必要のある場合は、炭素数が1～8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に樹脂組成物の耐熱性を更に高める必要のある場合は、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は、0～40重量%である。

【0025】本発明のゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム状重合体は、好ましくは5～80重量%、特に好ましくは10～50重量%、グラフト重合可能な単量体混

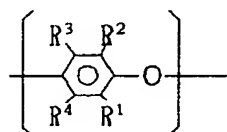
合物は、好ましくは95～20重量%、更に好ましくは90～50重量%の範囲にある。この範囲外では目的とする重合体組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが取れなくなる。更にはスチレン系重合体のゴム粒子径は、0.1～5.0 $\mu$ mが好ましく、特に0.2～3.0 $\mu$ mが好適である。上記範囲内では特に耐衝撃性が向上する。

【0026】本発明のゴム変性スチレン系樹脂の分子量の尺度である還元粘度 $\eta_{SP/C}$  (0.5g/dl、トルエン溶液、30℃測定)は、0.30～0.80dl/gの範囲にあることが好ましく、0.40～0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。ゴム変性スチレン系樹脂の還元粘度 $\eta_{SP/C}$ に関する上記要件を満たすための手段としては、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。

【0027】本発明において(A)成分として使用するポリフェニレンエーテル(以下PPEと略称する)は、下記式で示される結合単位からなる単独重合体及び/又は共重合体である。

【0028】

【化1】



【0029】但し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なってもよい。このPPEの具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でもポリ(2,6-ジメチル

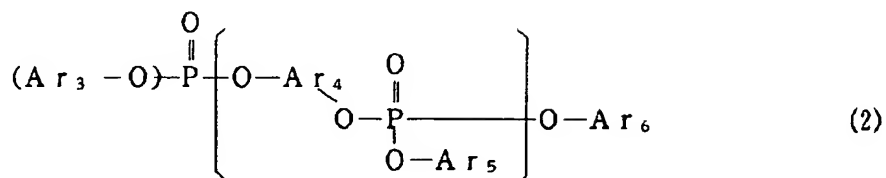
ル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。かかるPPEの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば米国特許第3,306,874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば、2,6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3,306,875号明細書、米国特許第3,257,357号明細書、米国特許第3,257,358号明細書及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記PPEの還元粘度 $\eta_{SP/C}$  (0.5g/dl、クロロフォルム溶液、30℃測定)は、0.20～0.70dl/gの範囲にあることが好ましく、0.30～0.60dl/gの範囲にあることがより好ましい。PPEの還元粘度に関する上記要件を満たすための手段としては、前記PPEの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0030】本発明の(B)成分の有機リン化合物は、ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルを必須成分とするが、ヒドロキシル基を含有しない有機リン化合物も含むことができる。本発明の(B)成分がヒドロキシル基を含有しない有機リン化合物を含む場合、両者の量比については、前者が20～80重量%、後者が80～20重量%であることが好ましい。

【0031】上記、ヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルは、トリクレジルフォスフェートやトリフェニルフォスフェートやそれらの縮合リン酸エステル等に1個または2個以上のフェノール性水酸基を含有したリン酸エステルであり、例えば下記の化合物である。

【0032】

【化2】



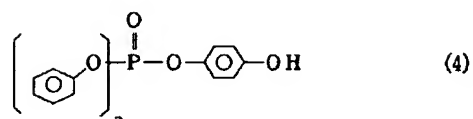
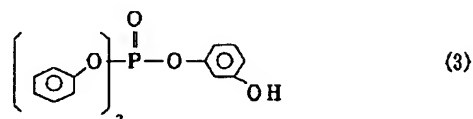
【0033】(但し、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 、 $Ar_5$ 、 $Ar_6$ はフェニル基、キシレニル基、エチルフェニル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基から選ばれる芳香族基であり、リン酸エステル中に少なくとも1個のヒドロキシル基が上記芳香族基に置換されている。また、 $n$ は0～3の整数を表わし、 $m$ は1

以上の整数を表わす。)本発明のヒドロキシル基含有芳香族系リン酸エステルの中でも特に、下記式(3)のジフェニルレゾルシニルフォスフェートまたは式(4)のジフェニルハイドロキノニルフォスフェートが好ましく、その製造方法は、例えば特開平1-223158号公報に開示されており、フェノール、ヒドロキシフェノ

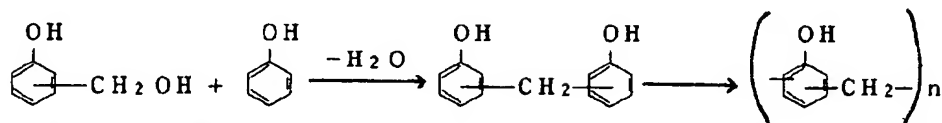
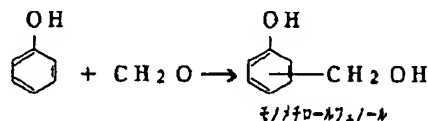
ール、塩化アルミニウム及びオキシ塩化リンの反応により得られる。

【0034】

【化3】



【0035】上記ヒドロキシル基を含有しない有機リン化合物は、例えば、ホスフィン、ホスフィンオキソ、ピホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、リン酸エステル、亜リン酸エステル等であり、より具体的に



【0039】上記フェノール類は、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-ジメチル、3, 5-ジメチル、2, 3, 5-トリメチル、3, 4, 5-トリメチル、p-t-ブチル、p-n-オクチル、p-ステアリル、p-フェニル、p-(2-フェニルエチル)、o-イソプロピル、p-イソプロピル、m-イソプロピル、p-メトキシ、及びp-フェノキシフェノール、ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、サリチルアルデヒド、サルチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、メチル p-ヒドロキシベンゾエート、p-シアノー、及びo-シアノフェノール、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、p-ヒドロキシベンゼンスルホンアミド、シクロヘキシルp-ヒドロキシベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、メチル 4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィネート、4-ヒドロキシフェニルホスホン酸、エチル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート、ジフェニル 4-ヒドロキシフェニルホスホネート等である。

は、トリフェニルフォスフェート、メチルネオペンチルフォスファイト、ペンタエリスリトールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフォスフォネート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェート等である。

【0036】本発明の(C)成分のノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を硫酸または塩酸のような酸触媒の存在下で縮合して得られる熱可塑性樹脂であり、その製造方法は、「高分子実験学5『重合と重付加』p. 437~455(共立出版(株))に記載されている。

【0037】ノボラック樹脂製造の一例を下記に示す。

【0038】

【化4】

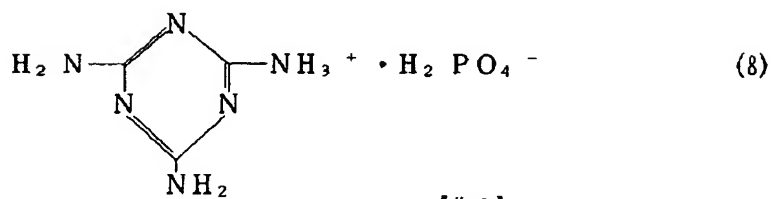
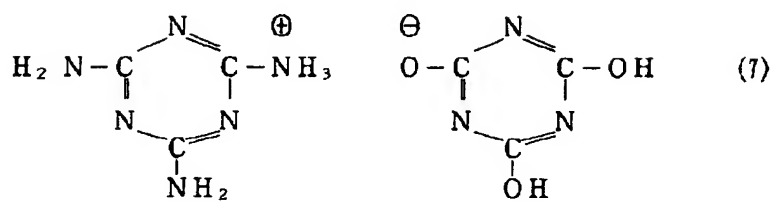
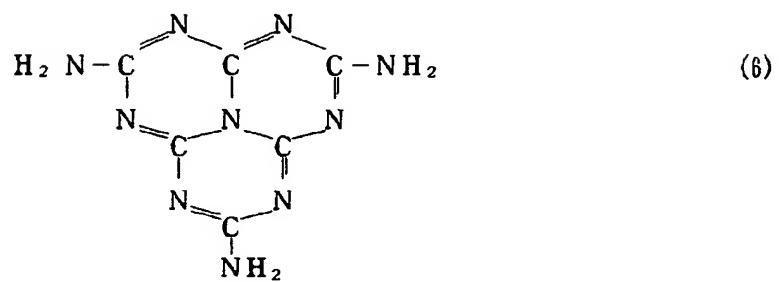
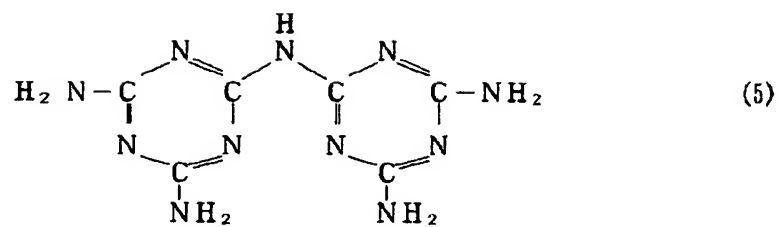
【0040】上記アルデヒド類は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、n-プロパナル、n-ブタナル、イソプロパナル、イソブチルアルデヒド、3-メチル-n-ブタナル、ベンズアルデヒド、p-トリルアルデヒド、2-フェニルアセトアルデヒド等である。

【0041】本発明の(D)トリアジン骨格含有化合物は、(B)成分の有機リン化合物の難燃助剤として一層の難燃性を向上させるための成分である。その具体例としては、メラミン、メラム(下記式(5))、メレム(下記式(6))、メロン(600℃以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物)、メラミンシアヌレート(下記式(7))、リン酸メラミン(下記式(8))、サクシノグアナミン(下記式(9))、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン、メラミン樹脂(下記式(10))、BTレジン(下記式(11))等を挙げることができるが、耐揮発性の観点から特にメラミンシアヌレートが好ましい。

【0042】

【化5】





【0043】

【化6】



リオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタンエステル、ステアリン酸モノグリセリド、オレイン酸モノグリセリド、カプリン酸モノグリセリド、ベヘニン酸モノグリセリド等のグリセリン単量体の脂肪酸エステル、ポリグリセリンステアリン酸エステル、ポリグリセリンオレイン酸エステル、ポリグリセリンラウリン酸エステル等のポリグリセリンの脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレート等のポリアルキレンエーテルユニットを有する脂肪酸エステル、及びネオペンチルポリオールジステアリン酸エステル等のネオペンチルポリオール脂肪酸エステル等である。

【0050】上記⑤高級脂肪酸アミドは、フェニルステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘン酸アミド等の飽和脂肪酸のモノアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、及びヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のN, N'-2置換モノアミド等であり、さらに、メチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド、及びm-キシリレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド等の芳香族系ビスアミドである。

【0051】上記⑥高級脂肪族アルコールは、ステアリルアルコールやセチルアルコール等の1価のアルコール、ソルビトールやマンニトール等の多価アルコール、及びポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンボクタデシルアミン等であり、さらに、ポリオキシエチレンアリル化エーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有するアリル化エーテル、及びポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリドデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエピクロルヒドリンエーテル、ポリオキシエチレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンエチレングリコール、ポリオキシプロピレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有する2価アルコールである。

【0052】上記⑦金属石鹸は、上記ステアリン酸等の高級脂肪酸の、バリウムやカルシウムや亜鉛やアルミニウムやマグネシウム等の金属塩である。

【0053】本発明の樹脂組成物に(B)成分以外の難燃剤、及び(D)成分以外の難燃助剤を配合することができる。

【0054】本発明の(B)成分以外の難燃剤は、ハロゲン系、リン系及び無機系の難燃剤である。

【0055】上記ハロゲン系難燃剤としては、芳香族ハロゲン化合物、ハロゲン化エポキシ樹脂、ハロゲン化ポリカーボネート、ハロゲン化芳香族ビニル系重合体、ハロゲン化シアヌレート樹脂、ハロゲン化ポリフェニレンエーテル等が挙げられ、好ましくはデカブロモジフェニルオキサイド、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールAのオリゴマー、ブロム化ビスフェノール系エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブロム化ビスフェノール系ポリカーボネート、ブロム化ポリスチレン、ブロム化架橋ポリスチレン、ブロム化ポリフェニレンオキサイド、ポリジブロムフェニレンオキサイド、デカブロムジフェニルオキサイドビスフェノール縮合物、含ハロゲンリン酸エステル及びフッ素系樹脂等である。

【0056】また、上記リン系難燃剤としては、①赤リン、②無機系リン酸塩等が挙げられる。

【0057】また、本発明において使用する上記①赤リンとは、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる皮膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の皮膜の上に熱硬化性樹脂の皮膜で二重に被覆処理されたものなども好適に用いることができる。

【0058】本発明において使用する上記②無機系リン酸塩は、ポリリン酸アンモニウムが代表的である。

【0059】さらに、無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、ム-カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化アンチモン、赤リン等が挙げられる。これらは、1種でも2種以上を併用してもよい。この中で特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが難燃効果が良く、経済的

にも有利である。

【0060】上記(D)成分以外の難燃助剤としては例えば、三酸化アンチモン、酸化銅、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化鉄、酸化マンガン、酸化アルミニウム、酸化スズ、酸化チタン等の金属酸化物や、ポリジオルガノシロキサン等のシリコン樹脂等である。

【0061】本発明の樹脂組成物は、(A)熱可塑性樹脂100重量部に対して、(B)有機リン化合物が5～40重量部、(C)ノボラック樹脂が0.5～20重量部を配合することが好ましく、更に必要に応じて(D)トリアジン骨格含有化合物を0～30重量部、(E)流動性向上剤を0～30重量部配合することが好ましい。ここで上記範囲内では、難燃性、成形加工性(流動性)、耐衝撃性及び耐熱性のバランス特性が優れている。

【0062】本発明の樹脂組成物は、上記各成分を市販の単軸押出機あるいは、二軸押出機などで例えば熔融混練することにより得られるが、その際にヒンダードフェノール等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾールやヒンダードアミン等の紫外線吸収剤、錫系熱安定剤、その他の無機系やハロゲン系難燃剤、ステアリン酸やステアリン酸亜鉛等の滑剤、充填剤、ガラス繊維等の補強剤、染料や顔料等の着色剤等を必要に応じて添加することができる。

【0063】このようにして得られた本発明の組成物を例えば、射出成形機又は押出成形することにより、成形加工性(流動性)、難燃性、耐熱性及び耐衝撃性の優れ

た成形品が得られる。

【0064】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら制限を受けるものではない。

【0065】なお、実施例、比較例における測定は、以下の方法もしくは測定機器を用いて行った。

【0066】(1)ゴム重量平均粒子径：ゴム変性芳香族ビニル樹脂の重量平均粒子径は、樹脂組成物の超薄切片法により撮影した透過型電子顕微鏡写真中のブタジエン系重合体粒子径を求め、次式により算出する。

$$\text{重量平均粒子径} = \sum N_i \cdot D_i^4 / \sum N_i \cdot D_i^3$$

(ここに $N_i$ は、粒子径が $D_i$ であるブタジエン系重合体粒子の個数である。)

(2)還元粘度 $\eta_{sp}/c$

ゴム変性スチレン系樹脂1gにメチルエチルケトン18mlとメタノール2mlの混合溶媒を加え、25℃で2時間振盪し、5℃、18000rpmで30分間遠心分離する。上澄液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。このようにして得られた樹脂0.1gをトルエンに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、この溶液10mlをキャノーンフェンスケ型粘度計に入れ、30℃でこの溶液流下秒数 $t_1$ を測定した。一方、別に同じ粘度計で純トルエンの流下秒数 $t_0$ を測定し、以下の数式により算出した。

【0067】

【数1】

$$\eta_{sp}/c = \frac{t_1/t_0 - 1}{C}$$

(C：ポリマー濃度g/dl)

【0068】一方、(A)成分のPPEの還元粘度 $\eta_{sp}/c$ については、0.1gをクロロホルムに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、上記と同様に測定した。

【0069】(3)アイゾット衝撃強度：ASTM-D256に準拠した方法で23℃で測定した(Vノッチ、1/8インチ試験片)。

【0070】(4)ピカット軟化温度：ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

【0071】(5)メルトフローレート(MFR)：流動性の指標でASTM-D1238に準拠した方法で測定した。荷重5kg、熔融温度200℃の条件で1分間あたりの押出量(g/10分)から求めた。

【0072】(6)難燃性

UL-94に準拠したVB(Vertical Burning)法により評価した(1/8インチ試験片での評価)。

【0073】(7)各成分の溶解性パラメーター(Solubility Parameter：SP値( $\delta$ ))

Polymer Engineering and Science, 14, (2), 147 (1974)に記載のFedors式により算出した。

【0074】

【数2】

【0075】 $\delta = \sqrt{\sum V_i (\Delta E_i / V_i)}$  各単位官能基当たりの凝集エネルギー、 $\Delta v_i$ ：各単位官能基当たりの分子容を示す。 $\delta$  [単位：(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>]

なお、共重合体またはブレンド物のSP値は、加成則が成立すると仮定し、単量体ユニットまたはブレンド物の各成分のSP値の重量比の比例配分により算出した。

【0076】実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

【0077】(イ)熱可塑性樹脂(A成分)

①ゴム変性芳香族ビニル系樹脂(HIPS)

ポリブタジエン{(シス1,4結合/トランス1,4結合/ビニル1,2結合重量比=95/2/3)(日本ゼオン(株)製、商品名Nipol 122 OSL)}

を、以下の混合液に溶解し、均一な溶液とした。

ポリブタジエン	10.5重量%
スチレン	74.2重量%
エチルベンゼン	15.0重量%
$\alpha$ -メチルスチレン2量体	0.27重量%
1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン	0.03重量%

次いで、上記混合液を攪拌機付の直列4段式反応機に連続的に送液して、第1段は攪拌数190rpm、126℃、第2段は50rpm、133℃、第3段は20rpm、140℃、第4段は20rpm、155℃で重合を行った。引き続きこの固形分73%の重合液を脱揮装置に導き、未反応単量体及び溶媒を除去し、ゴム変性スチレン樹脂を得た(HIPSと称する)。得られたゴム変性スチレン樹脂を分析した結果、ゴム含量は12.3重量%、ゴムの重量平均粒子径は2.2 $\mu$ m、還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は0.52dl/gであった。

【0079】②ゴム非変性芳香族ビニル樹脂(ポリスチレン(GPPS))

市販のポリスチレン(重量平均分子量27万、数平均分子量12万){(旭化成工業(株)製)(以後、GPPSと称する)}を用いた。

【0080】③ポリフェニレンエーテル(PPE)の製造

A)高分子量PPEの製造

酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジ-n-ブチルアミン1110g、及びトルエン20リットル、n-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に2,6-キシレンオール8.75kgを溶解して反応機に仕込んだ。攪拌しながら反応機内部に酸素を吹き込み続け、内温を30℃に制御しながら180分間重合を行った。重合終了後、析出したポリマーを濾別した。これにメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテルを得た(PPE-1と称する)。還元粘度 $\eta_{sp}$ は0.55dl/gであった。また、SP値は8.67である。

【0081】B)低分子量PPEの製造

上記高分子量PPE-1の製造において、重合時間を90分に短縮すること以外、PPE-1と同一の実験を繰り返した。得られたポリフェニレンエーテルをPPE-2と称する。還元粘度 $\eta_{sp}/C$ は0.41dl/gであった。また、SP値は8.67である。

【0082】(ロ)有機リン化合物

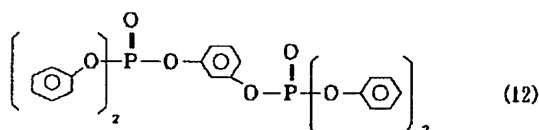
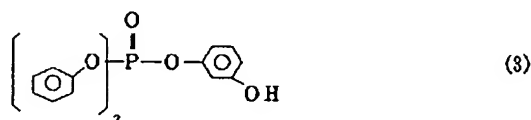
①ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステル(FR-1)の製造  
フェノール122.7重量部(モル比2.0)、塩化アルミニウム0.87重量部(モル比0.01)をプラス

【0078】

コに取り90℃でオキシ塩化リン100重量部(モル比1.0)を1時間かけて滴下した。生成した中間体にレゾルシン71.7重量部(モル比1.0)を加え、更に反応させた。反応を完結させるために、徐々に昇温し最終的には180℃まで温度を上げてエステル化を完了させた。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素分を除去してリン酸エステル混合物(以下FR-1と称する)を得た。この混合物をGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により分析したところ、下記式(3)ジフェニルレゾルシニルホスフェート(以下TPP-OHと称する)と、トリフェニルホスフェート(以下TPPと称する)と、下記式(12)の芳香族縮合リン酸エステル(以下TPPダイマーと称する)からなり、重量比がそれぞれ54.2/18.3/27.5であった。

【0083】

【化8】

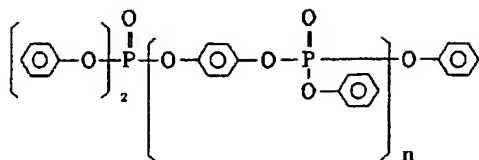
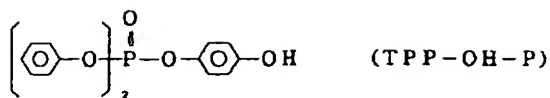


【0084】②ヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステル(FR-2)の製造

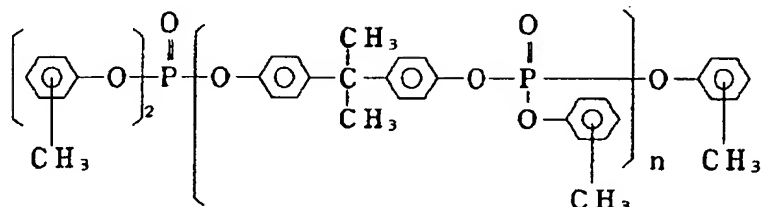
FR-1の製造において、レゾルシンの代わりにヒドロキノンをを用いること以外、同一の実験を行った。このようにして得られたリン酸エステル混合物をFR-2と称する。この混合物をGPCにより分析したところ、ジフェニルヒドロキノニルホスフェート(TPP-OH-Pと称する)、トリフェニルホスフェート(TPP)、芳香族縮合リン酸エステル(TPPダイマー(p)と称する)及び芳香族縮合リン酸エステル(TPPオリゴマー(p)と称する)からなり、重量比がそれぞれ64.6/12.4/17.0/6.0であった。

【0085】

【化9】



【0086】(但し、 $n=1$ : TPPダイマー (p)  
 $n \geq 2$ : TPPオリゴマー (p) と称する。)



【0089】(但し、 $n=1$ : TCP-A-ダイマー  
 $n \geq 2$ : TCP-A-オリゴマーと称する。)

④ヒドロキシル基非含有芳香族系リン酸エステル [トリフェニルホスフェート (TPP)]

市販の芳香族リン酸エステル [大八化学工業 (株) 製、商品名 TPP (TPP と称する)] を用いた。

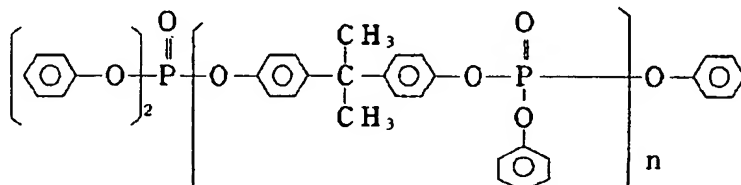
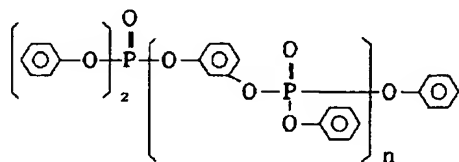
【0090】⑤ヒドロキシル基非含有芳香族系リン酸エステル (fr-2)

市販の芳香族縮合リン酸エステル [大八化学工業 (株) 製、商品名 CR733S (fr-2 と称する)] を用いた。

【0091】また、上記芳香族縮合リン酸エステルは、GPC分析によると、下記式で表わされるTPPダイマーとTPPオリゴマーからなり、重量比でそれぞれ65/35であった。

【0092】

【化11】



【0096】(但し、 $n=1$ : TPP-A-ダイマー  $n \geq 2$ : TPP-A-オリゴマーと称する。)

③ヒドロキシル基非含有芳香族系リン酸エステル (fr-1)

市販の、ビスフェノールA由来の芳香族縮合リン酸エステル [大八化学工業 (株) 製、商品名 CR741C (fr-1 と称する)] を用いた。

【0087】また、上記芳香族縮合リン酸エステルは、GPC分析によると、下記式 (7) で表わされるTCP-A-ダイマーとTCP-A-オリゴマーとトリクレジルフオスフェート (TCP) からなり、重量比でそれぞれ80.4/14.1/5.5であった。

【0088】

【化10】

【0093】(但し、 $n=1$ : TPPダイマー  
 $n \geq 2$ : TPPオリゴマーと称する。)

⑥ヒドロキシル基非含有芳香族系リン酸エステル (fr-3)

市販の、ビスフェノールA由来の芳香族縮合リン酸エステル (大八化学工業 (株) 製、商品名 CR741 (fr-3 と称する)) を用いた。

【0094】又、上記芳香族縮合リン酸エステルは、GPC分析によると、(化17) で表されるTPP-A-ダイマーとTPP-A-オリゴマーとトリフェニルホスフェート (TPP) からなり、重量比でそれぞれ84.7/13.0/2.3であった。

【0095】

【化12】

(ハ) ノボラック樹脂

以下のノボラック樹脂を用いた。

【0097】群栄化学工業（株）製 商品名レヂトップ  
PSM-4326 軟化点118～122℃（NK-PSMと称する）

旭有機材工業（株）製 商品名 AVライト RM1006N 融点98℃軟化点122℃ 数平均分子量 510 重量平均分子量 5190（NK-RMと称する）

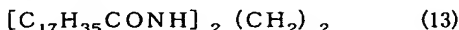
(ニ) ①トリアジン骨格含有化合物

市販のメラミンシアヌレート〔日産化学（株）製、商品名 MC610（以後、MCと称する）〕を用いた。

【0098】(ホ) 流動性向上剤（EBS）

市販のエチレンビスステアリン酸アミド〔下記式（13）〕（花王（株）製商品名 カオーワックスEB-F（EBSと称する））を用いた。

【0099】



実施例1～5 比較例1

（ノボラック樹脂の火種の滴下抑制効果）HIPS/GPPS/PPE-1/PPE-2/FR-1/fr-1/ノボラック樹脂（NK-PSM、NK-RM）/MC/EBSを、表1記載の重量比率で、機械的に混合し、東洋精機製作所製ラボプラストミルを用いて、熔融温度250℃、回転数50rpmで8分間熔融した後、それを用いて残りの成分を上記の条件で熔融した。

【0100】このようにして得られた樹脂組成物から加熱プレスにより1/8インチ厚の試験片を作製し、ピカット軟化温度、アイゾット衝撃強さ、MFR、及び難燃性の評価を行った。表1にその結果を示す。

【0101】表1によると、ノボラック樹脂を含有する樹脂組成物は、火種の滴下がなく、かつ流動性、耐熱性、及び衝撃強度が飛躍的に向上することが分かる。

【0102】

【表1】

例	(A) 熱可塑性樹脂			(B) 有機リン化合物		(C)	(D)	(E)	燃焼性				MFR	アイソット衝撃強さ kg/cm <sup>2</sup>	ピカット軟化温度 ℃			
	芳香族ビニル樹脂	ポリフェニレンエーテル PPE-1	OH基含有芳香族リン酸エステル FR-1	OH基含有芳香族リン酸エステル fr-1	滴下防止剤 ノボラック樹脂 NK				成形体厚さ：1/8インチ		UL94判定							
									積炭時間(秒)	火種の滴下								
比較例 1						0			平均	最大	5.1	10.7	有	V-2	6.9	95.4		
実施例 1						1.5 NK-PSM	6		4.3	9.8	4.3	9.8	無*	V-0	6.7	101.0		
実施例 2	63	11	19	7	13	1.5 NK-RM	9	2	4.8	7.6	4.8	7.6	無*	V-0	7.3	100.9		
実施例 3									11	4.2	8.0	4.2	8.0	無	V-0	10.1	7.3	99.2
実施例 4									0	4.2	9.1	4.2	9.1	無	V-0	9.0	6.7	100.9
実施例 5	54	12	0	34	11		0	0	5.0	10.0	5.0	10.0	無*	V-0	5.2	108.0		

燃焼時の火種の滴下の有無：有 無\*  
 燃焼しながら火種が滴下する。全く火種の滴下がないが、消炎後、滴下するものも含む。  
 V-2 V-0 V-0

【0103】実施例2、4 比較例1～3

（ヒドロキシル基含有リン酸エステルの効果）HIPS/GPPS/PPE-1/PPE-2/表2記載の有機リン化合物/NK-RM/MC/EBSからなる樹脂組成物を、63/11/19/7/26/0または1.5/6/2の重量比率に変更すること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表2にその結果を示す。

【0104】表2によると、ヒドロキシル基を含有していない有機リン化合物を用いると、ノボラック樹脂の添

加により、火種の滴下抑制効果、衝撃強度及び耐熱性向上効果が認められるものの、流動性は低下することが分かる。一方、ヒドロキシル基含有リン酸エステルを用いると、火種の滴下抑制効果、流動性、衝撃強度及び耐熱性向上効果が発現することが分かる。

【0105】

【表2】

例	(A) 熱可塑性樹脂			(B) 有機リン化合物	(C)	(D)	(E)	燃焼性			MFR	アイソット t出発延 さ	ピカット 軟化温度 ℃					
	芳香族ビニル樹脂 HIPS	ゴム非変 性 GPPS	ポリフェニレン エーテル PPE-1					OH基含有 芳香族リン 酸エステル FR-1	OH基非含 有芳香族リン 酸エステル FR-1	滴下防止剤 ノボラック樹脂 NK				補助剤 MC	流動性 EBS	成形体厚さ：1/0		
																平均	最大	火種の 滴下
比較例 1					0	6		5.1	10.7	有	V-2	6.9	95.4					
実施例 2				13	13	1.5 NK-RH	2	4.8	7.6	無*	V-0	7.3	100.9					
実施例 4	63	11	19			11		4.2	9.1	無	V-0	6.7	100.9					
比較例 2				0	26	0		3.8	9.3	有	V-2	4.7	92.4					
比較例 3						1.5 NK-RH		6.4	14.3	無	V-1	5.1	97.89					

燃焼時の火種の滴下の有無：有  
燃焼しながら火種が滴下する。  
全く火種の滴下がない。  
火種の滴下はないが、消炭後、滴下するものも含む。  
無\*

V-2  
V-0  
V-0

燃焼時の火種の滴下の有無 : 有 燃焼しながら火種が滴下する。  
無 全く火種の滴下がない。  
無\* 火種の滴下はないが、清炎後、滴下するものも含む。

【0106】実施例6～12 比較例4～7

(ヒドロキシル基含有リン酸エステルの効果) HIPS / GPPS / PPE-1 / 表3記載の有機リン化合物 / NK-RM / MC / EBS からなる樹脂組成物を、71 / 9 / 20 / 20 / 1.5 / 8 / 2 / の重量比率に変更すること以外、実施例1と同一の実験を繰り返した。表3にその結果を示す。

【0107】

【表3】



例	(B) 有機リン化合物			20重量部		燃焼性 成形体厚さ：1/8 インチ	MFR g/10分	アイゾット 衝撃強 さ kgcm/cm	ビカッ ト軟化温度 ℃	
	ヒドロキシル基含有 芳香族リン酸エステル 重量部	ヒドロキシル基含有 芳香族リン酸エステル 重量部	平均	消炎時間(秒)	火種 の 滴下					UL 94 判定
実施例 6	FR-1	20	0	2.3	無*	V-0	14.0	8.4	102.3	
実施例 7	FR-2	20	0	4.1	無*	V-0	14.0	9.6	106.2	
実施例 8	FR-1	12	FR-2	3.8	無*	V-0	12.8	7.4	99.8	
実施例 9	FR-1	12	FR-1	4.2	無*	V-0	12.0	7.3	100.9	
実施例 10	FR-2	12	FR-1	3.4	無*	V-0	11.7	7.9	103.2	
実施例 11	FR-1	12	FR-3	5.0	無*	V-0	12.2	7.1	101.0	
実施例 12	FR-2	12	FR-3	5.0	無*	V-0	12.1	7.8	103.3	
比較例 4	0	TPP	20	1.9	無*	V-0	17.9	5.1	83.7	
比較例 5	0	FR-2	20	2.6	無*	V-0	12.4	4.6	94.7	
比較例 6	0	FR-1	20	5.9	無*	V-1	11.0	4.2	100.0	
比較例 7	0	FR-3	20	4.2	無*	V-0	11.0	4.3	100.3	

燃焼時の火種の滴下の有無 : 有 燃焼しながら火種が滴下する。  
無\* 全く火種の滴下がない。  
火種の滴下はないが、消炎後、滴下するものも含む。

(A) 熱可塑性樹脂 : HIPS / GPPS / PPE 71 9 20  
(B) 難燃剤 : 有機リン化合物 20  
(C) 滴下防止剤 : ノボラック樹脂 1.5  
(D) 難燃助剤 : MC 8  
(E) 流動性向上剤 : EBS 2

【0108】表3によると、有機リン化合物として、ヒドロキシル基含有リン酸エステルを用いた場合は、流動性、耐熱性、及び衝撃強度のバランス特性に優れていることが分かる。

【0109】難燃助剤として、MC等のトリアジン骨格含有化合物を用いた場合には、ヒドロキシル基とトリアジン骨格含有化合物のアミノ基との間に水素結合等の相互作用により、トリアジン骨格含有化合物の相溶性、分散性が向上し、衝撃強度が向上すると推察される。

【0110】また、ヒドロキシル基を含有することにより、(A) 熱可塑性樹脂として特に芳香族ビニル系樹脂を用いた場合、両者の間に部分相溶性が発現する。この部分相溶性の指標として、(A) 成分と (B) 成分との溶解性パラメーター (Solubility Parameter: SP値) の差 $\Delta$ SP値を用いた。即ち、

(A) 成分 (HIPS/GPPS/PPE-1/PPE-2) のSP値が9.9であり、一方、(B) 成分中のヒドロキシル基含有リン酸エステル (TPP-OH)、

TPP、TPPダイマー、TPPオリゴマー、TCP、TCP-A-ダイマー、TCP-A-オリゴマーのSP値が、それぞれ11.8、10.7、10.8、10.8、8.8、9.3、9.4であり、 $\Delta$ SP値はそれぞれ、1.9、0.8、0.9、0.9、1.1、0.6、0.5である。(図1参照)ここで、 $\Delta$ SP値が約1以下の場合には、完全相溶性を呈し、流動性は向上するが、耐熱性は低下する。ところが、TPP-OHのように $\Delta$ SP値が1.5~2.0の場合には、部分相溶性を呈する。その結果、成形加工時には、可塑化を促進し、流動性向上剤として作用し、一方、成形体としての使用時には両者の部分相溶性のために上記リン酸エステルがやや相分離することにより耐熱性が向上すると推察される。

【0111】そして、図2には、本発明の樹脂組成物の難燃化のメカニズムを記載した。

【0112】まず、固相での燃焼反応を説明する。含酸素ポリマーの存在下で、含リン難燃剤が脱水剤として作用し、炭化被膜(char)を生成し、断熱性の向上及び酸素の遮断効果のために、難燃性が向上する。ここで、トリアジン骨格含有化合物が存在すると、中間体としてリン酸アミドが生成し、フォスフォリレーションが助長され、炭化被膜の形成が促進される。(Polymer Degradation and Stabil

ity, 20(1988) 271-294) また、ノボラック樹脂が存在すると、活性なメチレン基水素の脱離により架橋反応が進行し、char形成の促進及び架橋物の増粘効果により燃焼時の滴下を抑制する。

【0113】一方、気相では、リン酸エステル中のリンラジカルが燃焼時に生成するOHラジカル等のラジカル捕捉剤(radical scavenger)として作用する。(European Polymer Journal Vol. 22 No. 2 161-167 (1986))以上の固相と気相の二つの効果により難燃性が飛躍的に向上すると考える。

【0114】

【発明の効果】本発明の組成物は、燃焼時における火種の滴下が著しく少なく、かつ難燃性、耐衝撃性、耐熱性、及び流動性の優れた熱可塑性樹脂組成物である。

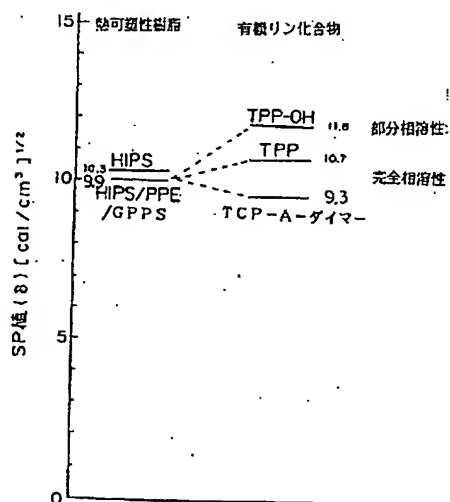
【0115】この組成物は、家電部品、OA機器部品等に好適であり、これら産業界に果たす役割は大きい。

【図面の簡単な説明】

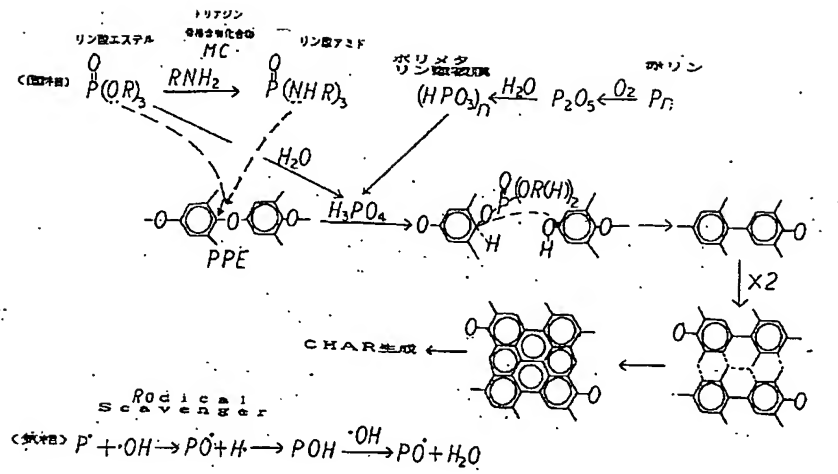
【図1】表1及び2に記載の熱可塑性樹脂と有機リン化合物のFedors式により算出されたSP値(溶解性パラメーター)を示した図である。

【図2】難燃剤の、気相と固相における難燃化のメカニズムを示した図である。

【図1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 5/3492	K B N			
5/521	K C B			
C 0 8 L 25/14	L E A			
61/06	L M R			
	L M U			